Ueber innere Komplexverbindungen der mehrwertigen Alkohole.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

ERNST SCHUPP
aus Ludwigshafen/Rhein

MARBURG a. L. 1933.
Druckerei Bauer

Als Dissertation angenommen am: 29. Juli 1931.
Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1931.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

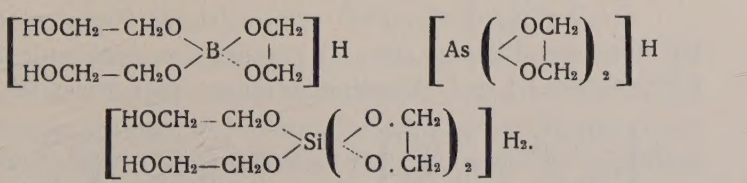
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Durch die Untersuchungen von H. Meerwein und Th. Bersin[1]) ist festgestellt worden, daß eine Reihe von Metallalkoholaten und Orthosäureestern die Fähigkeit besitzen, sich miteinander zu komplexen Metallalkoholaten zu vereinigen, z. B.:

$$B(OR)_3 + NaOR = [B(OR)_4]Na$$

Die entstehenden Salze, die in ihrem Aufbau den Hydroxosalzen entsprechen[2]), wurden als Alkoxosalze bezeichnet. Die diesen Salzen zu Grunde liegenden Säuren selbst konnten bisher nicht isoliert werden. Ihr Vorhandensein gibt sich daran zu erkennen, daß sich eine ganze Reihe von Metallalkoholaten und Orthosäureestern, so diejenigen des Al, B, Ti, Sn^{IV}, Fe^{III}, $Sb^{III\,u.\,V}$, Se^{IV} und Te^{IV} in Alkoholen mit saurer Reaktion auflösen. Die Untersuchung über die Alkoxosäuren und ihre Salze wurde erweitert durch eine Arbeit von W. Kairies[3]) über „Die Glycolester der Borsäure, Kieselsäure und arsenigen Säure". Diese Verbindungen besitzen die Fähigkeit, intramolekulare Alkoxosäuren zu geben, indem sich die freie unveresterte Hydroxylgruppe des Glycols durch Nebenvalenz an das jeweilige Zentralatom addiert, z. B.:

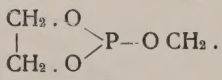


Hierbei zeigte sich, daß die intramolekulare Bildung von Alkoxosäuren leichter erfolgt, als die Anlagerung von Alko-

1) Ann. 476, 113 (1929).
2) Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen, 1923, S. 113.
3) Inaug. Diss. Marburg 1931.

holen und Alkoholaten an Orthosäureester; so besitzen z. B. die Arsenigsäure- und Kieselsäureglycolester sauren Charakter, während die Ester dieser beiden Elemente mit einwertigen Alkoholen keine Neigung zur Anlagerung von Alkoholen oder Alkalialkoholaten erkennen lassen.

Ich habe die Arbeit von W. Kairies fortgesetzt und die Glycolester des drei- und fünfwertigen Antimons, des fünfwertigen Arsens, des dreiwertigen Phosphors und des vierwertigen Tellurs auf ihre Fähigkeit zur Bildung intramolekularer Alkoxosäuren bezw. Alkoxosalze untersucht. Da W. Kairies beim Kieselsäureglycolester besonders auffallende Erscheinungen beobachtet hatte, habe ich daran anschließend auch den Kieselsäure-diglyzerinester mit in diese Untersuchungen hereingezogen. Von diesen Verbindungen besitzt lediglich der Phosphorigsäure-diglycolester

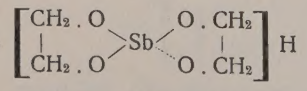


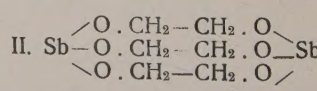
keine sauren Eigenschaften; er ist nicht befähigt, Alkalialkoholate in erkennbaren Mengen zu addieren; daraus ist zu schließen, daß der dreiwertige Phosphor keinerlei Neigung besitzt, im komplexen Anion koordinativ vierwertig aufzutreten.

Im Einzelnen ist zu den Versuchen folgendes zu bemerken:

I. Antimonigsäureglycolester.

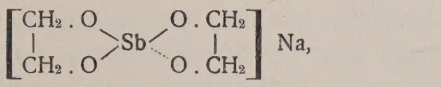
Die Antimonigsäureester setzen sich mit Glycol momentan um unter Bildung eines Gemisches von Antimonigsäurediglycolester (I) und Di-antimonigsäure-triglycolester (II).



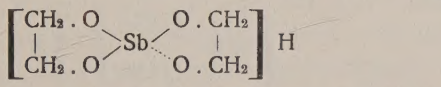


Die Antimonigsäureester schließen sich demnach in ihrem Verhalten den Arsenigsäureestern an. Eine Trennung der beiden Antimonigsäureglycolester erwies sich wegen der völligen Unlöslichkeit der beiden Verbindungen als undurch-

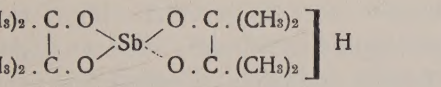
führbar. Bei der Neutralisation des Estergemisches mit Natriumglycolatlösung wurde die für ein Äquivalent Antimon berechnete Menge Natriumglycolatlösung verbraucht. Hierbei entsteht als einheitliches Produkt das Natriumsalz des Antimonigsäure-diglycolesters:



ein Zeichen dafür, daß der Di-antimonigsäure-triglycolester durch überschüssiges Glycol zum Antimonigsäure-diglycolester aufgespalten wird. Der Antimonigsäure-diglycolester wird wegen seiner sauren Eigenschaften als intramolekulare Alkoxosäure im Sinne folgender Formulierung aufzufassen sein:

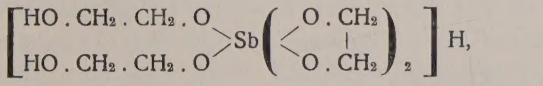


Bei dem analog verlaufenden Umsatz des Antimonigsäureesters mit Pinakon bildet sich in einheitlicher Reaktion der Antimonigsäure-dipinakonester:

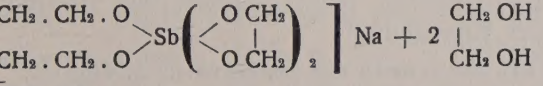


II. Antimonsäureglycolester.

Durch Umsetzung des von H. Meerwein und Th. Bersin[1]) beschriebenen Antimonpentaäthylats, $Sb(OC_2H_5)_5$, mit Glycol entsteht der Antimonsäure-tetraglycolester,



der sich aus überschüssigem Glycol umkristallisieren läßt. Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften und verbraucht bei der Neutralisation mit Natriumglycolat in Glycollösung genau ein Äquivalent Natriumglycolat unter Bildung des folgenden Salzes:

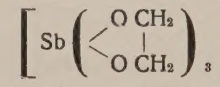


1) A. 476, 149.

Eine langsame Neutralisation wie dies bei der Neutralisation des Antimonpentaäthylates mit Natriumäthylat beobachtet wurde[1]), tritt hierbei nicht auf.

Der Antimonsäure-tetraglycolester reagiert in Chloroformlösung lebhaft mit Diazomethan, so daß diese Verbindung zweifellos als eine intramolekulare Alkoxosäure aufzufassen ist. Den bei der Methylierung entstehenden Methylester vermochte ich jedoch nicht in reinem Zustande zu isolieren.

Beim Erhitzen des Antimonsäure-tetraglycolesters im Vacuum auf 110° wird ein Molekül Glycol abgespalten unter Bildung des Antimonsäure-triglycolesters von der folgenden Formel:

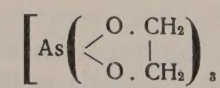


III. Arsensäureglycolester.

Durch Erhitzen von Arsensäure mit Glycol erhielt Englund[2]) vor einiger Zeit den Arsensäure-diglycolester von der folgenden Formel: $HO \cdot As(C_2H_4O_2)_2$. Die Verbindung besitzt ziemlich schwach saure Eigenschaften. Sie reagiert aber in Chloroformlösung mit Diazomethan unter Bildung des entsprechenden Methylesters: $CH_3O \cdot As(C_2H_4O_2)_2$.

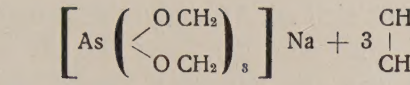
Dieser Ester besitzt überraschender Weise nicht die Fähigkeit, Alkohol oder Alkalialkoholate zu addieren.

Durch Erhitzen des Arsensäure-diglycolesters mit überschüssigem Glycol gelang es mir, den Arsensäure-triglycolester zu gewinnen



Dieser Ester hat den Charakter einer intramolekularen Alkoxosäure; er läßt sich mit Natriumglycolatlösung scharf einbasisch titrieren unter Bildung des Natriumsalzes von folgender Konstitution:

1) H. Meerwein und Th. Bersin, A. 476, 150.
2) Journal pr. Ch. 1929, II, 120, S. 179.

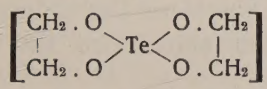


Dasselbe Salz läßt sich auch durch direkte Einwirkung äquivalenter Mengen Natriumglycolat auf den Arsensäure-diglycolester gewinnen.

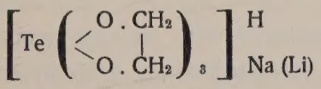
Im Zusammenhang mit der Existenz und der leichten Bildung dieser Arsensäureglycolester ist es von Interesse, daß die Arsensäure nach den Untersuchungen von Vignon[1]) die Eigenschaft besitzt, die Drehung optisch aktiver mehrwertiger Alkohole zu beeinflussen.

IV. Tellurigsäureglycolester.

Der von H. Meerwein und Th. Bersin[2]) dargestellte Tellurigsäure-tetraäthylester, $Te(OC_2H_5)_4$ setzt sich mit Glycol augenblicklich um zum Tellurigsäure-diglycolester,



Bei der Neutralisation dieses Esters mit Natrium- oder Lithiumglycolatlösung wurden nur etwa 50% der für die Bildung des sauren Salzes des Tellurigsäure-triglycolesters,



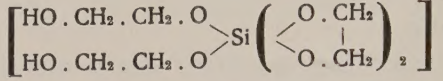
notwendigen Menge Alkaliglycolatlösung verbraucht. Nur in ganz konzentrierten Lösungen ist der Verbrauch etwas höher. Die Isolierung der zweifellos in Lösung bestehenden Salze gelang nicht, da sich beim Einengen der Glycollösungen dieser Salze der schwerlösliche Tellurigsäure-diglycolester, der sich durch Dissoziation der Salze bildet, abscheidet.

V. Orthokieselsäure-diglyzerinester.

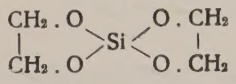
Der Orthokieselsäure-tetraglycolester besitzt nach den Untersuchungen von H. Meerwein und W. Kairies saure

1) A. ch. (5), 2, 446.
2) Ann. 476, 147.

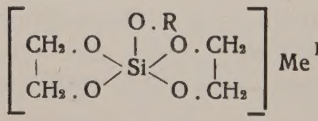
Eigenschaften und läßt sich mit Alkaliglycolatlösungen scharf einbasisch titrieren. Man wird den Ester also als intramolekulare Alkoxosäure von der folgenden Formel aufzufassen haben:



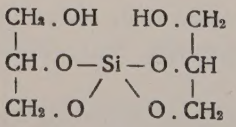
Beim Erhitzen für sich geht der Orthokieselsäure-tetraglycolester unter Abspaltung von zwei Molekülen Glycol in den Kieselsäure-diglycolester



über. Dieser Ester besitzt überraschender Weise in alkoholischer Lösung sauren Charakter und addiert ein Molekül Alkalialkoholat unter Bildung von Salzen, die man höchstwahrscheinlich als komplexe Verbindungen mit koordinativ fünfwertigem Silicium aufzufassen hat im Sinne folgender Formel:



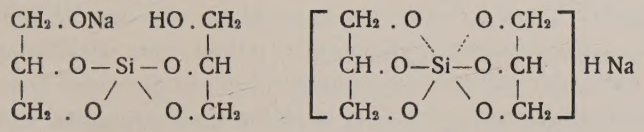
Diese Formel begründet die ausgesprochen sauren Eigenschaften, die die alkoholischen Lösungen des Kieselsäurediglycolesters besitzen. Diese überraschenden Eigenschaften des Kieselsäure-diglycolesters veranlaßten mich, den bereits von Knorr und Weyland[1]) beschriebenen Orthokieselsäure-diglyzerinester von der folgenden Formel



etwas eingehender zu untersuchen. Der in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Ester löst sich, wenn auch langsam, in den einwertigen Alkoholen auf. Diese

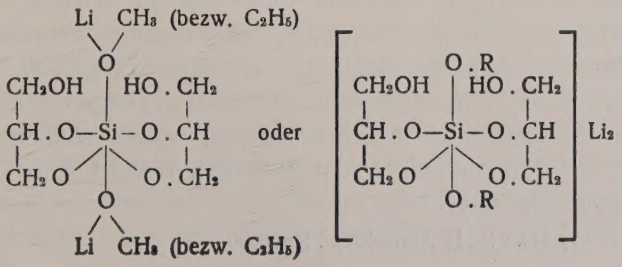
1) Friedländer, 1914/16, S. 874.

Lösungen besitzen saure Eigenschaften. Bei der Neutralisation dieser sauren Lösungen mit Alkalialkoholaten werden etwa 50% der für ein Äquivalent berechneten Menge Alkali verbraucht. Nur in konzentrierten Lösungen ist die verbrauchte Alkalimenge etwas größer. Während bei der Neutralisation in methylalkoholischer Lösung die Lösung klar bleibt, scheidet sich bei der Titration mit Natrium- und Lithiumäthylat in Äthylalkohol ein schwer lösliches Salz ab, das bei Anwendung von Natriumäthylat die Zusammensetzung eines Mononatriumsalzes des Kieselsäure-diglyzerinesters besitzt. Für das Salz kommen die beiden folgenden Formulierungen in Frage:

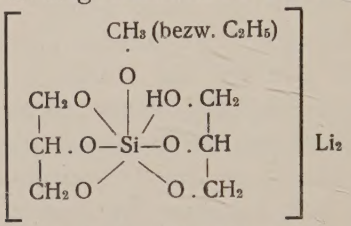


I II

Da die Formel I die erwähnten sauren Eigenschaften des Kieselsäure-diglyzerinesters nicht auszudrücken vermag, wird man die Komplexformel II vorzuziehen haben, wonach der Kieselsäure-diglyzerinester als intramolekulare Alkoxosäure erscheint. Überraschenderweise erhält man bei der Neutralisation der methyl- oder äthylalkoholischen Lösung des Kieselsäure-diglyzerinesters mit Lithiummethylat bezw. mit Lithiumäthylat ganz anders zusammengesetzte Verbindungen, welche auch bei Verwendung äquivalenter Mengen, zwei Mol. Lithiummethylat- bezw. äthylat auf ein Mol. Kieselsäureglyzerinester enthalten. Diesen Salzen wird man höchstwahrscheinlich die folgenden Formeln mit koordinativ sechswertigem Silicium zuzuschreiben haben.



Beim Erhitzen im Vacuum auf etwa 110° spalten diese Salze ein Mol. Alkohol ab; die entstehenden Salze sind vielleicht als intramolekulare Alkoxosalze mit koordinativ sechswertigem Silicium in folgendem Sinne aufzufassen:



Die sauren Eigenschaften der Glycolester verschiedener Elemente, insbesondere die saure Natur der von W. Kairies untersuchten Borsäureglycolester geben eine Erklärung für die bekannte Aciditätssteigerung, welche die wässrigen Borsäurelösungen durch Zusatz mehrwertiger Alkohole erfahren.

Man wird annehmen dürfen, daß in diesen sauren Lösungen intramolekulare Alkoxosäuren von der oben besprochenen Art vorliegen.

Die Fähigkeit vieler Metallalkoholate und Orthosäureester Alkohol unter Bildung von Alkoxosäuren zu addieren, gibt ferner eine Erklärung dafür, daß diese Verbindungen außerordentlich leicht verseift und umgeestert werden. Man wird annehmen dürfen, daß es sich bei diesem letzteren Vorgang um eine aufeinander folgende Anlagerung und Abspaltung von Alkohol handelt. Hieraus folgt, daß diese leichte Umesterung und Verseifung nur bei solchen Estern zu beobachten ist, welche die Fähigkeit zur Bildung von Alkoxosäuren besitzen. Hiermit stimmt überein, daß die Kieselsäureester einwertiger Alkohole überraschend schwer verseifbar sind[1]) und wie ich feststellte, sich auch mit mehrwertigen Alkoholen verhältnismäßig schwer umestern. Auch die Phosphorigsäureester, welche ebenfalls keine Neigung zur Bildung von Alkoxosäuren erkennen lassen, setzen sich im Gegensatz zu den anderen Metallalkoholaten und Orthosäureestern schwer mit Glycol um.

1) Hückel, Ann. 477, 142 (1930).

Es war danach zu erwarten, daß die Orthotellursäure, $Te(OH)_6$, und ihre Ester, in denen das Tellur bereits koordinativ gesättigt ist, sich von den übrigen vorstehend beschriebenen Verbindungen vollkommen unterscheiden würde, wenn überhaupt die Anschauung richtig ist, daß die überraschend leichte Verseifbarkeit und Umesterung ihrer Ester auf die Bildung primärer Anlagerungsprodukte zurückzuführen ist.

Ich habe daher die Orthotellursäure und ihren Hexamethylester von diesem Gesichtspunkt aus genauer untersucht und in der Tat festgestellt, daß sich die Tellursäure in ihrem Verhalten von allen übrigen oben besprochnen Verbindungen, insbesondere von den Tellurigsäureestern, $Te(OR)_4$ grundsätzlich unterscheidet. Während die Tellurigsäureester durch Wasser momentan verseift und durch Glycol augenblicklich umgeestert werden, gelingt es nicht, den Tellursäureglycolester durch Erhitzen von Tellursäure oder ihres Hexamethylesters mit Glycol zu gewinnen. Der Tellursäure-hexamethylester bleibt auch bei längerem Kochen mit Glycol völlig unverändert. Auch wird der Tellursäure-hexamethylester weder durch Kochen mit Wasser noch durch Natronlauge, selbst bei langem Kochen, irgendwie verändert. Nur durch längeres Erhitzen mit 0,5 n Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120° tritt eine, wenn auch langsam verlaufende Verseifung ein. Man wird die Annahme machen dürfen, daß diese Verseifung von derjenigen der übrigen Orthosäureester, z. B. der Borsäureester, grundsätzlich sich unterscheidet, indem es sich hierbei nicht um eine Anlagerung von Wasser an das zentrale Telluratom handelt, sondern daß die Säure an einem der Sauerstoffatome angreift. In Übereinstimmung mit der Beobachtung von der grundsätzlichen Verschiedenheit der Orthotellursäure und beispielsweise der Borsäure, stellte ich fest, daß weder die Leitfähigkeit der Tellursäure durch Zusatz von Mannit geändert wird, noch daß die optische Drehung des Mannits durch Zusatz von Orthotellursäure beeinflußt wird; dies geht aus der folgenden Übersicht hervor:

Leitfähigkeit von Tellursäure-Mannitlösungen.

Verhältn. $Te(OH)_6$: Mannit	spez. Leitf. $æ_1$ $Te(OH)_6$	spez. Leitf. $æ_2$ Mannit	Summe $æ_1 + æ_2$	gemess. Leitf. d. Mischung	Differenz
1 : 1	$2{,}093 \cdot 10^{-5}$	$2{,}316 \cdot 10^{-5}$	$4{,}409 \cdot 10^{-5}$	$3{,}829 \cdot 10^{-5}$	$- 5{,}80 \cdot 10^{-6}$
1 : 2	„	$3{,}692 \cdot 10^{-5}$	$5{,}785 \cdot 10^{-5}$	$5{,}321 \cdot 10^{-5}$	$- 4{,}73 \cdot 10^{-6}$
1 : 4	„	$5{,}339 \cdot 10^{-5}$	$7{,}432 \cdot 10^{-5}$	$7{,}955 \cdot 10^{-5}$	$+ 5{,}23 \cdot 10^{-6}$
1 : 8	„	$8{,}071 \cdot 10^{-5}$	$1{,}016 \cdot 10^{-4}$	$1{,}058 \cdot 10^{-4}$	$+ 4{,}16 \cdot 10^{-6}$

Eine gleichartige Zunahme der Leitfähigkeit der Tellursäure bei steigendem Mannitzusatz, wie man sie bei eintretender Komplexbildung hätte erwarten sollen, ist nicht zu erkennen. Dasselbe gilt für die Beeinflussung der optischen Drehung des Mannits durch Tellursäure.

Optische Drehung von Tellursäure-Mannitlösungen.

50 ccm Lösg. enth. g		Molekulares Verhältnis $Te(OH)_6$: Mannit	abgelesener Drehwinkel
$Te(OH)_6$	Mannit		
–	0,4443	—	179,575°
2,2400	„	4 : 1	179,573°
0,1870	„	1 : 3	179,543°

In Widerspruch zu diesen Befunden stand scheinbar eine Beobachtung von Heberlein[1]) und auch von Rosenheim[2]), daß sich die Tellursäure mit Natronlauge und Phenolphtalein ganz ähnlich wie die Borsäure nur nach Zusatz von Glyzerin oder anderen mehrwertigen Alkoholen scharf einbasisch titrieren läßt. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann sie, wie die Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse zeigt, im großen und ganzen bestätigen.

Angewandt wurden in allen Fällen 20 ccm einer Tellursäure, enthaltend 0,001 Mol. = 0,2295 g Tellursäure. (Vergl. Tabelle der folgenden Seite.)

1) Dissertation Basel, 1898.

2) Rosenheim, Zt. anorg. Ch. 69, 268.

Titrationen der Tellursäure bei Gegenwart von wechselnden Mengen Glycol (I), Glyzerin (II) und Mannit (III).

	g $Te(OH)_6$	Mole $Te(OH)_6$	g Polyalkohol	Mole Polyalkohol	Verbr. an 0,1 n NaOH gef.	ber.
I.	0,22955	0,001	—	—	6,04	10,0
	„	„	0.0699	0,00112	6,04	„
	„	„	0,1330	0,0021	7,99	„
	„	„	0,2026	0,0032	8,35	„
	„	„	0,2713	0,0044	8,53	„
	„	„	0,3528	0,0057	8,49	„
	„	„	0,4256	0,0068	8,84	„
	„	„	0,6476	0,0104	9,16	„
	„	„	1,2476	0,0200	9,70	„
	„	„	3,3096	0,0533	10.20	„
II.	0,22955	0,001	—	—	6,04	10,0
	„	„	0,1050	0,0011	7,35	„
	„	„	0,2114	0,0023	8,67	„
	„	„	0,3266	0,0035	9,16	„
	„	„	0,4461	0,0048	9,92	„
	„	„	0,5712	0,0062	9,92	„
	„	„	0,7197	0,0078	10,22	„
	„	„	0,9437	0,0102	10,22	„
	„	„	2,1008	0,0228	10,22	„
III.	0,22955	0,0010	—	—	6,04	10,0
	„	„	0,1804	0,00099	7,21	„
	„	„	0,3637	0,00199	9,90	„
	„	„	0,5460	0,0031	9,64	„
	„	„	0,7288	0,0040	10,02	„
	„	„	0,9112	0,0050	10,05	„
	„	„	1,8201	0,0099	10,15	„

Das zu den Titrationen verwandte Glycol und Glyzerin reagierten neutral.

Das Verhalten der Tellursäure unterscheidet sich insofern von demjenigen der Borsäure, daß einmal der Alkaliverbrauch bei Abwesenheit von mehrwertigen Alkoholen ein weit größerer ist, andererseits der Farbumschlag auch nach Zusatz der mehrwertigen Alkohole, wie schon Rosenheim

angegeben hat, bei weitem nicht so scharf ist, wie bei der Borsäuretitration. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich bei der Orthotellursäure garnicht um die Bildung von Komplexen handelt, sondern daß die mehrwertigen Alkohole lediglich eine Zurückdrängung der hydrolytischen Spaltung der entstehenden Alkalitellurate bewirken. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß auch, wie ich feststellte, das Dioxan, bei dem eine Komplexbildung mit der Orthotellursäure überhaupt nicht in Frage kommt, eine ganz ähnliche Wirkung bei der Titration mit der Orthotellursäure ausübt, wie die mehrwertigen Alkohole. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Titration der Tellursäure bei Gegenwart von wechselnden Mengen Dioxan.[1])

g $Te(OH)_6$ in 20 ccm Lösung	ccm Dioxan	Verbr. an ccm NaOH gef.	ber.
0,2295	—	6,71	10,0
„	10[2])	9,82	„
„	20[3])	10,32	„
„	30	11,40	„
„	40	12,10	„

Die Wirkung des Dioxans übertrifft sogar die der mehrwertigen Alkohole, da, wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, der Alkaliverbrauch über ein Äquivalent hinausgeht. Im Zusammenhang damit habe ich noch festgestellt, daß auch bei der Titration der Borsäure das Dioxan eine Vergrößerung des Alkaliverbrauchs bewirkt. Nur ist in diesem Falle die Wirkung des Dioxans nicht im entfernten mit derjenigen der mehrwertigen Alkohole zu vergleichen. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung der Titrationsergebnisse:

g $B(OH)_3$	ccm Dioxan	Verbr. ccm NaOH gef.	ber.
0,1236[4])	—	2,85	20,0
„	20	4,51	„

1) Reagiert neutral. 2) Milchig kolloidale Trübung. 3) Weiße Salzabscheidung. 4) 0,1236 g in 10 ccm Wasser.

Aus all dem wird man entnehmen, daß die Orthotellursäure und ihre Ester eine Ausnahmestellung unter den Orthosäuren und Orthosäureestern einnehmen, und daß diese Ausnahmestellung darauf beruht, daß das Tellur in diesen Verbindungen bereits koordinativ gesättigt ist.

Beschreibung der Versuche.

I. Antimonigsäureglycolester.

1) Umesterung von ein Mol. Antimonigsäure-isopropylester mit drei Mol. Glycol.

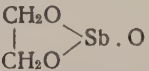
51 g Antimonigsäure-isopropylester[1]), $Sb(i\text{-}OC_3H_7)_3$, (1 Mol) und 31,7 g Glycol (3 Mol) wurden in einem Destillierkolben zusammengegeben, wobei sich unter ganz schwacher Erwärmung eine Substanz abschied. Nun wurde im Ölbad auf 110—115° erhitzt, wobei der entstehende Isopropylalkohol abdestillierte. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde abgesogen und auf ausgeglühten Tonscherben im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute = 32,8 g.

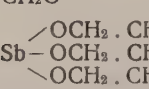
Der Antimongehalt der Substanz wurde durch jodometrische Titration bestimmt.

I 0,3935 g Sbst. — 35,09 ccm 0,1 n Jodlösung
II 0,4541 g Sbst. — 40,45 ccm 0,1 n „
Gef: Sb = 54,30; 54,25.

Für die verschiedenen möglichen Antimonigsäureglycolester berechnet sich folgender Antimongehalt:

$Sb(OCH_2 . CH_2OH)_3$ 39,95%


. . . . 50,17%

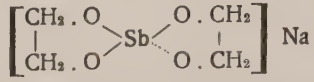

. . . . . 57,51%

Aus dem Analysenergebnis folgt, daß sich ein Gemisch des Antimonigsäure-diglycol- und -triglycolesters gebildet hat.

Die Substanz ist in der Kälte und in der Wärme unlöslich in Benzol, Brombenzol, Äther, Dioxan und Chloroform.

1) Dargestellt nach Meerwein und Bersin, Ann. **476**, 139.

2) Natriumsalz des Antimonigsäure-diglycolesters.

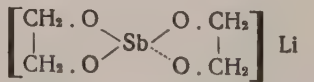


Das Antimonigsäure-glycolester-gemisch wurde mit 1 n Natriumglycolatlösung neutralisiert (Indikator Thymolphtalein); 4,1448 g Sbst. verbrauchten 18,93 ccm 1 n Natriumglycolat. Der Antimonigsäureglycolester ging dabei, wenn auch langsam, in Lösung. Unter Zugrundelegung des gefundenen Antimongehaltes von 54,3 % berechnen sich 18,60 ccm 1 n-Natriumglycolatlösung, wenn man berücksichtigt, daß für ein Atom Antimon ein Atom Natrium verbraucht wird. Die Glycollösung des Natriumsalzes des Antimonigsäureglycolesters wurde stark eingeengt, wobei ein weißes kristallinisches Salz ausfiel. Das Salz wurde abgesogen, mit trockenem Aceton rasch gewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser zersetzt; das Natrium wurde durch Titration mit 0,1 n Salzsäure (Indikator Methylorange), das Antimon durch Titration mit 0,1 n Jodlösung bestimmt.

0,7298 g Sbst. — 27,7 ccm 0,1 n HCl;
0,3687 g Sbst. — 27,45 ccm 0,1 n Jodlösung
$C_4H_8O_4SbNa$: Ber: Na = 8,67; Sb = 45,96;
Gef: Na = 8,73; Sb = 45,34.

3) Lithiumsalz des Antimonigsäure-diglycolesters.

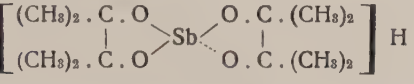


Das Antimonigsäure-glycolestergemisch wurde mit 1 n Lithiumglycolatlösung neutralisiert, (Indikator Thymolphtalein) wobei es langsam in Lösung ging. 5,6067 g des Estergemisches verbrauchten 23,96 ccm 1 n-Lithiumglycolatlösung bis zum Farbumschlag. Die theoretisch notwendige Menge beträgt 25,62 ccm. Es wurden daher noch 1,66 ccm Lithium-

glycolatlösung zugegeben. Dann wurden bei vermindertem Druck 20 ccm Glycol abdestilliert. Das ausfallende Salz wurde abgesogen, mit trockenem Aceton gewaschen und wie üblich getrocknet. Die Kristalle hatten die Form von Nädelchen.

0,1918 g Sbst. — 15,12 ccm 0,1 n Jodlösung
0,3302 g Sbst. — 13,37 ccm 0,1 HCl
$C_4H_8O_4Sb\,Li$: Ber: Sb = 48,96; Li = 2,78;
Gef: Sb = 48,00; Li = 2,81.

4) Antimonigsäure-dipinakonester.



20,2 g Antimonigsäure-isopropylester (1 Mol) und 23,95 g Pinakon wurden in einem Destillierkolben vermischt, wobei sich unter ganz schwacher Wärmetönung das Reaktionsprodukt abschied. Bei gewöhnlichem Druck wurden 11,2 g Alkohol abdestilliert (theoretische Menge 12,17 g). Das Reaktionsprodukt wurde abgesogen und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 24 g = 100 % der Theorie.

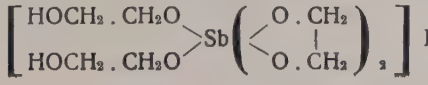
0,1758 g Sbst. — 9,92 ccm 0,1 n Jodlösung
$C_{12}H_{25}O_4Sb$: Ber: Sb = 34,31;
Gef: Sb = 34,30.

Die Substanz ist in der Kälte und in der Wärme unlöslich in Benzol. Xylol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Brombenzol, Perchloräthylen, Petroläther, Äther und Dioxan. Löslich in der Wärme in Dekalin und Tetralin.

Eine Methylierung des Antimonigsäure-dipinakonesters ließ sich ebensowenig wie diejenige des Antimonigsäure-diglycolesters wegen der völligen Unlöslichkeit dieser Verbindungen durchführen.

II. Antimonsäureglycolester.

1) Antimonsäure-tetraglycolester.



12,7 g Antimonpentaäthylat[1]), $Sb(OC_2H_5)_5$, (1 Mol) und 11,4 g Glycol (5 Mol) wurden in einem Destillierkolben zusammengegeben, wobei keine erkennbare Reaktion eintritt. Bei einer Ölbadtemperatur von 70—80° und einem Druck von 270 mm (später bis zu 60 mm) wurde der entstehende Äthylalkohol abdestilliert. Es wurden 7,6 g Alkohol erhalten (berechnet 8,42 g). Das entstandene feste weiße Reaktionsprodukt wurde wie üblich getrocknet.

Die erhaltene Substanz ist in der Kälte und in der Wärme unlöslich in Benzol, Aceton, Perchloräthylen, Chloroform und Äther; schwerlöslich in Chlorbenzol, löslich in der Wärme in Glycol.

Die Substanz kristallisiert aus wenig Glycol in büschligen Aggregaten.

Zur Analyse wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, bei Gegenwart von etwas Bikarbonat mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gemessen.[2]

0,1174 g Sbst. — 6,43 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$
0,1235 g Sbst. — 6,74 ccm 0,1 n „
$C_8H_{19}O_8Sb$: Ber: Sb = 33,38;
Gef: Sb = 33,36; 33,22.

2. Antimonsäure-triglycolester.

$$\left[Sb\left(\begin{matrix}O\,.\,CH_2\\ |\\ O\,.\,CH_2\end{matrix}\right)_3\right]H$$

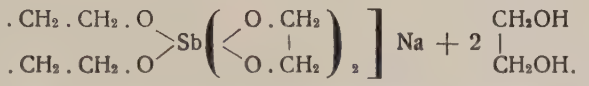
Beim Erhitzen verliert der Antimonsäure-tetraglycolester ein Molekül Glycol unter Bildung des Antimonsäure-triglycolesters. 1,3159 g Substanz wurden im Vacuum in einer Trockenpistole erhitzt, wobei während der ersten neun Std. Benzol, während der weiteren drei Std. Xylol als Heizflüssigkeit genommen wurde. Bei weiterem Erhitzen trat keine Gewichtsabnahme mehr ein. Es wurden im ganzen 0,2281 g Glycol abgespalten, während sich für ein Molekül Glycol

1) Dargestellt nach Meerwein und Bersin, Ann. 476, 149.
2) Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 393.

0,2236 g berechnet. Der Rückstand wurde analysiert und besaß die Zusammensetzung des Antimonsäure-triglycolesters.

0,1360 g Sbst. — 8,90 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$
$C_6H_{13}O_6Sb$: Ber: Sb = 40,21;
Gef: Sb = 39,86.

3) Natriumsalz des Antimonsäure-tetraglycolesters.



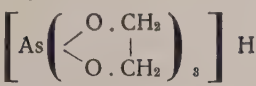
2,4708 g Antimonsäuretetraglycolester, in wenig Glycol gelöst, verbrauchten 7,02 ccm Natriumglycolatlösung (berechnet 6,75 ccm). Beim starken Einengen fiel ein kristallinisches Salz aus, das abgesogen, mit etwas Glycol gewaschen und wie üblich getrocknet wurde.

Zwecks Bestimmung des Natriumgehaltes wurde die Substanz in Salzsäure gelöst; das Antimon wurde aus dieser heißen Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt; das Filtrat wurde eingedampft und etliche Male mit conc. Schwefelsäure abgeraucht. Der zurückbleibende Rückstand wurde geglüht und (als Natriumsulfat) gewogen.

0,3102 g Sbst. — 0,0451 g Na_2SO_4;
0,2223 g Sbst. — 8,78 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$
0,1020 g Sbst. — 4,08 ccm 0,1 n „
$C_{12}H_{30}O_{12}Sb\,Na$: Ber: Sb = 23,84; Na = 4,50;
Gef: Sb = 24,05; Na = 4,71;
Sb = 24,38.

III. Arsensäureglycolester.

1) Triglycolarsensäure aus ein Mol Diglycolarsensäure[1]) und ein Mol Glycol.



20,6 g Di-glycolarsensäure und 13 g Glycol (berechnet 6 g) wurden in einem Destillierkolben zusammengebracht.

1) Englund, J. pr. Ch. 120, II, 179; ich fand den Fp. zu 127°; E. dagegen 120°.

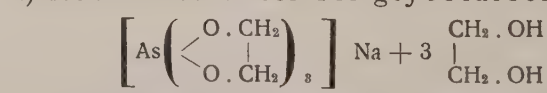
Beim Erwärmen löste sich die Di-glycolarsensäure in dem Glycol auf. Der Überschuß an Glycol und das bei der Reaktion entstehende Wasser wurde bei 12 mm Druck abdestilliert. Das zurückgebliebene feste Reaktionsprodukt wurde wie üblich getrocknet. Ausbeute: 20 g = 80 % der Theorie.

Die Substanz beginnt bei etwa 150° sich zu zersetzen und schmilzt bei 170—175° zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist in der Wärme sehr leicht löslich in Äthylalkohol, in Methylalkohol, in Glycol und Chloroform, löslich in Dioxan, sehr schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser zersetzt und die entstehende Arsensäure bei Gegenwart von Kochsalz mit 0,1 n Natronlauge titriert. (Indikator Phenophtalein).

0,1816 g Sbst. — 14,15 ccm 0,1 n NaOH;
0,1740 g Sbst. — 13,39 ccm 0.1 n NaOH;
0,1237 g Sbst. — 0,1247 g CO_2; 0,1573 g H_2O.
$C_6H_{13}O_6As$: Ber: C = 28,02; H = 5,09; As = 29,17;
Gef: C = 27,50; H = 4,68; As = 29,20;
As = 28,84.

2) Natriumsalz der Tri-glycolarsensäure.



2,7337 g Triglycolarsensäure wurden durch gelindes Erwärmen in 25 ccm Glycol gelöst. Die Lösung verbrauchte 10,89 ccm Natriumglycolatlösung bis zum blauen Umschlag (berechnet 10,65 ccm). Nach 1 bis 2 Tagen fielen aus der stark eingeengten Lösung weiße verästelte Kristalle aus.

0,1113 g Sbst. — 0,1280 g CO_2; 0,0616 g H_2O;
0,1492 g Sbst. — 0,0483 g $Mg_2As_2O_7$.
$C_{12}H_{30}O_{12}AsNa$: Ber: C = 31,04; H = 6,51; As = 16,51;
Gef: C = 29,85; H = 6,02; As = 15,63.

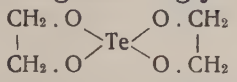
Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung von Natriumglycolatlösung auf die Glycollösung der Di-glycolarsensäure.

2,5460 g Di-glycolarsensäure, in 25 ccm Glycol durch gelindes Erwärmen gelöst, verbrauchten 11,87 ccm Natriumglycolatlösung. (Berechnet 12,01 ccm). Die Lösung wurde

stark eingeengt. Kristallform und Zusammensetzung zeigten bei der nach 1 bis 2 Tagen erhaltenen Substanz, daß das oben beschriebene Natriumsalz der Triglycolarsensäure vorliegt.

0,1264 g Sbst. — 0,1448 g CO_2; 0,0720 g H_2O;
0,0971 g Sbst. — 0,1116 g CO_2; 0,0532 g H_2O.
$C_{12}H_{30}O_{12}AsNa$: Ber: C = 31,04; H = 6,51;
Gef: C = 31,24; H = 6,37;
C = 31,34; H = 6,16.

IV. Tellurigsäure-diglycolester.



16 g Orthotellurigsäure-tetraäthylester[1]), $Te(OC_2H_5)_4$, (1 Mol), wurden in einem Destillationskolben mit 13,7 g Glycol (4 Mol) zusammengegeben, wobei sofort unter Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag entstand. Der dabei entstandene Alkohol wurde im partiellen Vacuum abdestilliert. (Erhalten: 9,39 g berechnet: 9,57 g). Das durch etwas ausgeschiedenes Tellur ein wenig grau gefärbte Reaktionsprodukt wurde wie üblich getrocknet. Ausbeute: 12,2 g = 94,7 % der Theorie.

Der Tellurigsäure-diglycolester läßt sich aus Glycol umkristallisieren und scheidet sich daraus in schönen Kristallen mit rechteckiger Begrenzung in Schuppen und Blättern ab. Der Schmelzpunkt lag bei 202—203 °.

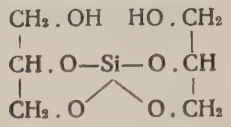
Zur Analyse wurde die Substanz in Salzsäure gelöst; das Tellur wurde dann mit schwefliger Säure in der Hitze gefällt und als solches gewogen.

0,1533 g Sbst. — 0,0785 g Te;
0,0994 g Sbst. — 0,0509 g Te;
$C_4H_8O_4Te$: Ber: Te = 51,51;
Gef: Te = 51,13; 51,21.

Der Tellurigsäure-diglycolester ist in der Kälte und in der Wärme unlöslich in Äther; in Glycol und Chloroform dagegen in der Wärme löslich.

1) Darstellung nach H. Meerwein und Th. Bersin, Ann. 476, 147.

V. Orthokieselsäure-diglyzerinester.



Das Verfahren von Knorr und Weyland[1]) zur Darstellung dieses Esters wurde etwas abgeändert. Da sich Orthokieselsäure-tetraäthylester[2]), $Si(OC_2H_5)_4$, und das Glyzerin nicht miteinander mischen, wurde soviel Äthylalkohol zugegeben, bis eine klare Mischung entstanden war. Dann wurde der gesamte Alkohol bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Gegen Schluß wurde bei ganz schwachem Unterdruck gearbeitet, wobei die Masse im Kolben stark schäumte. Schließlich wurde der Kolben noch einige Zeit bei 150° Ölbadtemperatur und 12 mm Druck erhitzt. Es hinterblieb eine stark aufgeblähte weiße Masse.

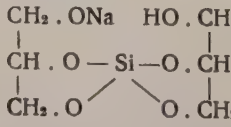
Aus 21,9 g Kieselsäure-tetraäthylester (1 Mol), 19,4 g Glycerin (2 Mol) und 39,2 g Alkohol wurden 21 g Orthokieselsäure-diglyzerinester erhalten, was einer Ausbeute von 96% der Theorie entspricht.

Zur Analyse wurde die Substanz einige Male mit Salzsäure abgeraucht; die Kieselsäure wurde abfiltriert, geglüht und gewogen.

0,0737 g Sbst. — 0,0207 g SiO_2;
$C_6H_{12}O_6Si$: Ber: Si = 13,48;
Gef: Si = 13,12.

Der Ester ist unlöslich in Xylol, Perchloräthylen, Triacetin, Chlornaphtalin, Dioxan, Dekalin, Chloroform, Äther, Petroläther und schwerlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

1) Natriumsalz des Orthokieselsäure-diglyzerinesters.



1) Knorr und Weyland, Friedländer, Teerfarben, XII, 874.
2) Darstellung nach Dearing u. Reid, C. 1929, S. 1368.

2,4483 g Ester wurden in fein gepulvertem Zustand in 100 ccm Methylalkohol drei Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Hierbei geht der Ester bis auf eine sehr geringe Menge, die abfiltriert und zurückgewogen wurde, in Lösung. Bei der Neutralisation mit 1 n Natriummethylatlösung wurde bis zum Farbumschlag nur etwa 50 % der für ein Äquivalent berechneten Menge Natriummethylatlösung verbraucht. Zur Gewinnung des Natriumsalzes wurde die für ein Äquivalent berechnete Menge Natriummethylatlösung, 11,76 ccm, zugegeben und der Methylalkohol zum größten Teil abdestilliert. Eine kristallinische Abscheidung erfolgte nicht. Dagegen fällt auf Zusatz von Äthylalkohol ein fein kristallinisches Pulver aus, das in Methylalkohol löslich, in Äthylalkohol unlöslich ist. Die Analyse zeigt, daß das Natriumsalz des Orthokieselsäure-diglyzerinesters vorliegt.

Zur Bestimmung des Siliciums wurde die Substanz einige Male mit concentrierter Salzsäure abgeraucht; der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen die dabei zurückbleibende Kieselsäure wurde abfiltriert, geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Natriums wurde die Substanz in Wasser gelöst und gegen 0,1 n Salzsäure titriert (Indikator Methylorange).

0,0918 g Sbst. — 0,0952 g CO_2; 0,0393 g H_2O;
0,1010 g Sbst. — 0,0273 g SiO_2;
0,0962 g Sbst. — 4,2 ccm 0,1 n HCl.

$C_6H_{11}O_6SiNa$: Ber: C = 31,29; H = 4,82; Si = 12,20; Na = 9,9;
Gef: C = 30,70; H = 4,79; Si = 12,63; Na = 10,04.

Das gleiche Salz entsteht auch bei der Neutralisation der äthylalkoholischen Lösung des Orthokieselsäure-diglyzerinesters mit Natriumäthylatlösung.

1,1502 g Ester wurden durch längeres Schütteln in 100 ccm Äthylalkohol gelöst. Er löst sich in Äthylalkohol schwerer als in Methylalkohol. Der klaren Lösung wurden 5,52 ccm 1 n Natriumäthylatlösung zugesetzt. Schon nach einigen Minuten begann sich ein fein kristallinisches Salz

abzusetzen. Der Ester verbrauchte bis zum Farbumschlag 49,8 % der theoretischen Menge Natriumäthylatlösung. Die Lösung wurde eingeengt. Das Salz wurde abfiltriert und getrocknet. Es bildet ein feines Kristallpulver, das in Methylalkohol löslich und in Äthylalkohol unlöslich ist.

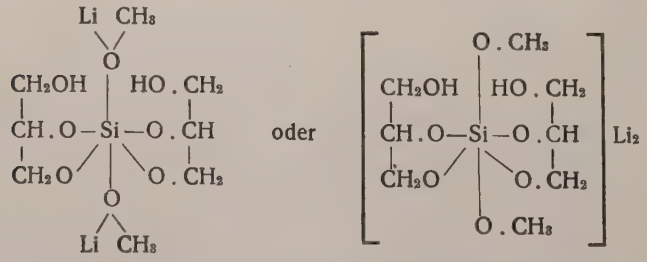
0,0948 g Sbst. — 0,1094 g CO_2; 0,0442 g H_2O;
0,0842 g Sbst. — 0,0215 g SiO_2;
0,0840 g Sbst. — 3,40 ccm 0,1 n HCl.
$C_6H_{11}O_6Si\,Na$: Ber: C = 31,29; H = 4,82;
Gef: C = 31,47; H = 5,22;
Ber: Si = 12,20; Na = 9,99;
Gef: Si = 11,93; Na = 9,31.

2) Anlagerung von Lithiumalkoholat an Orthokieselsäure-diglyzerinester.

a) Anlagerung von Lithiummethylat.

Eine Lösung von 2,4178 g Ester in 100 ccm Methylalkohol wurde mit der für ein Siliciumatom äquivalenten Menge 1 n Lithiummethylatlösung = 11,61 ccm versetzt. Nachdem der Alkohol abdestilliert war, wurde der Rückstand nach einigen Tagen fest. Er wurde abgesogen und auf Ton getrocknet.

Auf Grund der Analyse zeigt sich, daß folgendes Salz entstanden war:



Das Salz ist unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen, Acetylen-tetrachlorid, Äther, Dioxan, Xylol und Äthylalkohol, löslich dagegen in Methylalkohol.

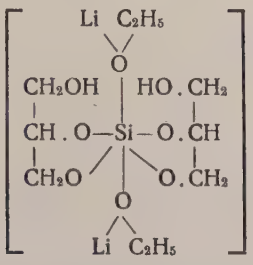
0,0962 g Sbst. — 0,1185 g CO_2;[1])
0,0997 g Sbst. — 0,0207 g SiO_2;
0,0970 g Sbst. — 0,0195 g SiO_2;
0,0978 g Sbst. — 6,25 ccm 0,1 n HCl,
$C_8H_{18}O_8SiLi_2$: Ber: C = 33,80; Si = 9,72; Li = 4,87;
Gef: C = 33,60; Si = 9,70; Li = 4,43;
Si = 9,40.

Beim Erhitzen des Salzes im Vacuum spaltet es ein Mol. Methylalkohol ab.

0,1930 g Sbst. wurden acht Std. in der Trockenpistole bei 12 mm Druck erhitzt (Heizflüssigkeit Xylol). Nach Abspaltung von 0,0163 g Methylalkohol (berechnet 0,0217 g) trat Gewichtskonstanz ein.

b) Anlagerung von Lithiumäthylat.

Bei Versetzen der äthylalkoholischen Lösung des Orthokieselsäure-diglyzerinesters mit 1 n Lithiumäthylatlösung wird folgendes Salz erhalten.



1,8490 g Ester wurden in 200 ccm Äthylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde die äquivalente Menge 1 n Lithiumäthylatlösung = 8,88 ccm zugetropft, wovon der Ester 39,7 % bis zum Farbumschlag verbraucht. Nach der völligen Zugabe der Lithiumäthylatlösung begann sich alsbald ein feinkristallinisches Salz abzuscheiden. Der Alkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum stark eingedampft; das Salz wurde abgesogen und getrocknet.

---

1) Analyse nach Messinger.

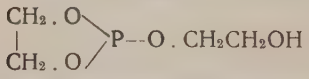
0,1004 g Sbst. — 0,0187 g SiO_2
0,1071 g Sbst. — 0,0205 g SiO_2
0,1000 g Sbst. — 6,2 ccm 0,1 n HCl
0,0956 g Sbst. — 5,5 ccm 0,1 n HCl
0,0997 g Sbst. — 0,1394 g CO_2.[1])
$C_{10}H_{22}O_8SiLi_2$: Ber: C = 38,46; Si = 8,96; Li = 4,44
Gef: C = 38,90; Si = 8,70; Li = 4,30
Si = 8,94; Li = 4,08

Beim Erhitzen im Vacuum spaltet das Salz ein Mol. Äthylalkohol ab.

0,1418 g Salz wurden bei 12 mm Druck 16 Std. in der Trockenpistole (Heizflüssigkeit: Xylol) bis zur eingetretenen Gewichtskonstanz erhitzt, wobei 0,0173 g Äthylalkohol (berechnet 0,0208 g) abgespalten werden.

Die oben beschriebenen Verbindungen aus zwei Molekülen Lithiummethylat bezw. Lithiumäthylat und ein Molekül Orthokieselsäure-diglyzerinester erhält man in besserer Ausbeute, wenn man von vornherein zwei Moleküle des Alkalialkoholates auf ein Mol des Kieselsäureesters verwendet.

VI. Phosphorigsäure-diglycolester.



16,5 g Phosphorigsäure-triäthylester[2]), $P(OC_2H_5)_3$, und 18,5 g Glycol wurden in einem Destillierkolben erhitzt. (Badtemperatur: 140—190°). Dabei destillierten 10,5 g Alkohol (berechnet: 13,7 g) über. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer strahlenförmigen Kristallmasse. Setzt man das Erhitzen des Reaktionsgemisches zu lange fort, so bleibt es beim Erkalten flüssig. Worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht. Die erhaltenen Kristalle wurden abgesogen und auf trockenen Tonscherben über Phosphorpentoxyd getrocknet. Da der Phosphorigsäurediglycolester anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur Glycol verliert, wurde er später in einer Glycolatmosphäre aufbewahrt. Er bildet strahlenförmige Kristalle vom Schmelz-

1) Analyse nach Messinger.
2) Dargestellt nach Arbusow, C. 1906, 748.

punkt 40—44°. Ausbeute: 11 g = 73,3% der Theorie. Der Ester ist löslich in Glycol und leicht löslich in Chloroform.

0,1632 g Sbst. — 0,1859 g CO_2; 0,0847 g H_2O;
$C_4H_9O_4P$: Ber: C = 31,56; H = 5,96;
Gef: C = 31,07; H = 5,81.

Hydroxylbestimmung nach Zeriwitinoff.

Der Phosphorigsäureester löst sich sehr schwer in Amyläther. Man muß dabei schwach erwärmen. Die Reaktion mit dem Grignard Reagenz geht äußerst langsam vor sich. Die Umsetzung war erst beim Erwärmen (ca. 10 Min.) quantitativ.

0,1342 g Sbst. = 22,8 ccm Methan (15°, 724 mm).
$C_4H_9O_4P$: Ber: OH = 11,18;
Gef: OH = 11,54.

VI. Untersuchungen über die Orthotellursäure und ihren Hexamethylester.

Die Orthotellursäure wurde nach den Angaben von Meyer und Franke[1]), der Tellursäure-hexamethylester nach den Angaben von Pellini[2]) bereitet. Die Ausbeute an Hexamethylester betrug bei meinen Versuchen nie mehr als 50% der Theorie. Den Schmelzpunkt fand ich in Übereinstimmung mit Pellini bei 85—87°.

1) Versuch zur Umesterung von Tellursäure-hexamethylester mit Glycol.

3 g Tellursäure-hexamethylester (1 Mol) und 7,5 g Glycol (ca. 12 Mol) wurden bei 12—15 mm Druck unter Rückflußkühlung gekocht. (Badtemperatur = 120°). Ein Teil des Tellursäure-hexamethylesters sublimiert in die oberen Teile der Apparatur. Nach dem Erkalten wurde vom Ungelösten abfiltriert. Zurückgewogen wurden 2,5 g Tellursäure-hexamethylester vom Schmelzpunkt 84—86°. Das Filtrat wurde im Vacuum destilliert. Hierbei wurden neben 5,7 g Glycol noch 0,4 g Tellursäure-hexamethylester erhalten.

1) Zt. anorg. Ch. **193**, 191 (1930).
2) Gazz. **46**, 2, 247 (1916).

Es war also keinerlei Umesterung des Tellursäure-hexamethylesters mit Glycol beim Erhitzen eingetreten.

2) Versuch zur Verseifung des Tellursäure-hexamethylesters mit Wasser, Alkalien und Säuren.

Nach den Angaben von Pellini[1]) wird der Tellursäure-hexamethylester durch alle drei Substanzen, wenn auch langsam, verseift. Diese Angaben vermag ich, soweit es das Wasser und die Alkalien betrifft, nicht zu bestätigen.

a) Verhalten des Tellursäure-hexamethylesters gegenüber Wasser.

1,0005 g Tellursäure-hexamethylester wurden mit 15 ccm destilliertem Wasser in einem kleinen verschlossenen Kolben acht Tage stehen gelassen. Ein Teil des Esters war in Lösung gegangen. Das Gewicht des ungelösten Teiles, der abfiltriert wurde, betrug 0,3729 g. Das wäßrige Filtrat wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Tellursäure-hexamethylester im Gegensatz zur Tellursäure ziemlich leicht flüchtig geht. Aus dem Wasserdampfdestillat konnte ich 0,5295 g Tellursäure-hexamethylester erhalten. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt keine Tellursäure.

b) Verhalten des Tellursäure-hexamethylesters gegen 1 n methylalkoholische Natronlauge.

1,0018 g Tellursäure-hexamethylester wurden mit 10,2 ccm 1 n Natronlauge und 15 ccm Methylalkohol versetzt und fünf Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Daneben wurde ein blinder Versuch ohne Tellursäure-hexamethylester in ganz gleichartiger Weise behandelt. Nach dem Erkalten wurde die unverbrauchte Natronlauge unter Zusatz von Glyzerin zurücktitriert. Der blinde Versuch verbrauchte 9,65 ccm 1 n HCl; der mit Tellursäure-hexamethylester ausgeführte Versuch verbrauchte 9,60 ccm 1 n HCl.

1) Gazz. **46**, 2, 247 (1916).

c) Verseifung des Tellursäure-hexamethylesters mit 0,5 n Schwefelsäure.

Um Verluste des mit Wasserdämpfen flüchtig gehenden Tellursäure-hexamethylesters zu vermeiden, wurden die Verseifungsversuche in zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt. Da sich herausstellte, daß die Verseifung bei 100° außerordentlich langsam vor sich geht, wurde schließlich auf 120° erhitzt. Die Röhrchen tauchten vollständig in das Heizbad ein. Nach dem Erkalten wurde die Schwefelsäure und die bei der Verseifung entstandene Tellursäure nach Zusatz von Glyzerin mit 0,5 n Natronlauge titriert unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Angewandt wurden jeweils etwa 0,5 g des Tellursäure-hexamethylesters und 16,7 ccm 0,5 n Schwefelsäure. Über den Verlauf der Verseifung unterrichtet die folgende Tabelle.

g $Te(OH)_6$	Std.	Temp.	Verbr. 0,5 n NaOH f. geb. $Te(OH)_6$	theor. Verbr. bei völliger Verseifung	% der Theorie
0,4905	1	100°	0,12 ccm	3,10 ccm	3,87
0,4931	2	100°	0,13 „	3,11 „	4,18
0,1925	4	100°	0,24 „	3,11 „	7,70
0,4926	5	100°	0,27 „	3,11 „	8,68
0,4927	5	120°	0,35 „	3,11 „	11,24

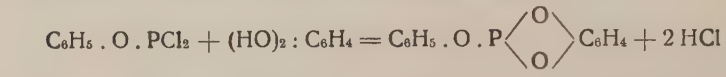
Wie schon im theoretischen Teil hervorgehoben wurde, besitzt der Tellursäure-hexamethylester keine sauren Eigenschaften. Bei Zusatz von 1 n Natriummethylatlösung zu einer methylalkoholischen Lösung von Tellursäure-hexamethylester tritt, bei Verwendung von Thymolphtalein als Indikator, der Farbumschlag schon beim ersten Tropfen ein. Bei dem Versuch, ein Anlagerungsprodukt von Natriummethylat an den Tellursäure-hexamethylester zu erhalten, wurde der Tellursäure-hexamethylester unverändert zurückgewonnen.

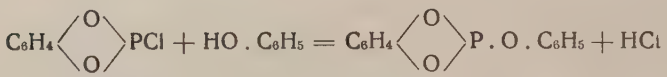
Dasselbe Ergebnis wurde bei Verwendung von 1 n Lithiummethylatlösung erhalten.

Anhang.

Brenzcatechinderivate der arsenigen- und phosphorigen Säure.

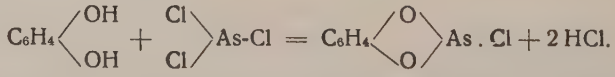
Durch Umsetzung von Phenoxylphosphordichlorid mit Brenzcatechin oder durch Einwirkung von Brenzcatechylphosphor-monochlorid auf Phenol erhielten L. Anschütz und W. Broeker[1]) das o-Phenylen-phenyl-phosphit, entsprechend folgenden Reaktionsgleichungen:





An diesem o-Phenylen-phenyl-phosphit beobachtete W. Broeker eine eigentümliche Isomerieerscheinung, die sich mit unseren üblichen stereochemischen Vorstellungen nicht erklären ließ.

Um diese Erscheinung auf eine etwas breitere Basis zu stellen, versuchte ich die Darstellung der entsprechenden Verbindung des dreiwertigen Arsens. Das Brenzcatechylarsen-monochlorid ließ sich ohne Schwierigkeit durch Umsetzen von Brenzcatechin mit Arsentrichlorid bereiten.



Im Gegensatz zu der entsprechenden Phosphorverbindung erwies sich diese Verbindung als nicht feuchtigkeitsempfindlich und das Chloratom als recht reaktionsträge. Aus diesem Grunde gelang es mir nicht, das dem o-Phenylen-phenyl-phosphit entsprechende o-Phenylen-phenyl-arsenit zu erhalten; weder die Umsetzung des Chlorides mit freiem Phenol bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Pyridin, noch die Umsetzung mit Natriumphenolat führten zum Ziele. Bei der letztgenannten Reaktion entstand auffallenderweise eine

---

1) Broeker, Inaug.-Diss. Marburg 1927, S. 41.

Verbindung, deren Analyse auf eine Brenzcatechylarsensäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ -OH\end{matrix}$ stimmte.

Die Reaktionsträgheit des Chlors im Brenzcatechylarsen-monochlorid äußert sich in besonders eklatanter Weise darin, daß das Chlorid bei vierstündigem Erhitzen mit Alkohol in Xylollösung unverändert bleibt; das erwartete o-Phenylen-äthyl-arsenit, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle As\,.\,OC_2H_5$, bildete sich nicht. Der Versuch, diese Verbindung aus dem bekannten Äthoxyarsen-dichlorid[1]), $C_2H_5O\,.\,As\,Cl_2$, durch Umsatz mit Brenzcatechin zu erhalten, führte überraschenderweise zum Brenzcatechyl-arsenmonochlorid:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5O\\Cl\end{matrix}\right\rangle As\,.\,Cl = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle As\,.\,Cl + HCl + C_2H_5OH.$$

Das Äthoxyl wird also durch den Brenzcatechinrest verdrängt.

Ich habe dann versucht, das o-Phenylen-phenyl-arsenit auf dem umgekehrten Wege aus Phenoxyl-arsendichlorid, $C_6H_5\,.\,O\,.\,AsCl_2$, und Brenzcatechin zu gewinnen. Der Versuch scheiterte daran, daß es nicht gelang, das Phenoxyl-arsen-dichlorid zu erhalten. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Arsentrichlorid und Phenol bildet sich ausschließlich der Arsenigsäure-triphenylester, $As(OC_6H_5)_3$, indem ein Teil des Arsentrichlorides unverändert bleibt. Dieselbe Reaktion erfolgte auch in Gegenwart von Pyridin.

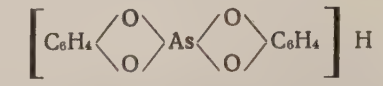
Dagegen gelang es, das Brenzcatechyl-arsenmonochlorid mit dem Mononatriumsalz des Brenzcatechins zur Dibrenzcatechin-arsenigensäure umzusetzen.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle As\,.\,Cl + \left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle As\,.\,OC_6H_4OH + NaCl$$

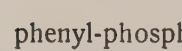
---

1) Kenzin und Wood, Ch. Soc. 117, I, 406.

Diese Verbindung, die in Form eines Tetrahydrates bereits von Rosenheim und Plato[1]) aus Brenzcatechin und Arsentrioxyd dargestellt worden ist, dürfte infolge der relativ stark sauren Eigenschaften der Verbindung als innerkomplexe Säure in folgendem Sinne



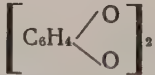
aufzufassen sein. Diese Säure liefert leicht ein schwach gelb gefärbtes Pyridinsalz sowie ein rotgelbes Chinolinsalz, deren Farbe bereits den Charakter als Komplexsalze verraten. Die Darstellung eines Cineolsalzes gelang nicht.

Im Anschluß an die oben erwähnten Versuche von L. Anschütz und W. Broeker über das o-Phenylenphenyl-phosphit,  , habe ich dann noch durch Umsetzung von Di-phenol-phosphormonochlorid[2]) mit Penol das o-Di-phenol-phenyl-phosphit dargestellt

Da inzwischen die vermeintliche Isomerie des o-Phenylenphenyl-phosphits durch Hans Walbrecht[3]) in anderem Sinne aufgeklärt war, habe ich diese Versuche nicht weiter verfolgt.

Erwähnt seien schließlich noch einige Versuche zur Darstellung der Tri-brenzcatechin-phosphorsäure

durch Umsetzung von Di-brenzcatechin-phosphor-monochlorid[4]),



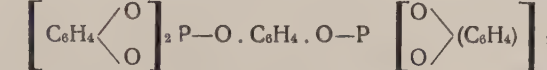
mit Brenzcatechin. Diese Verbindung hatte insofern ein besonderes Interesse, da man an ihr hätte feststellen können,

1) B. **58**, II, 2000.
2) Nach Angaben von H. Walbrecht.
3) Inaug. Diss. Wallbrecht.
4) L. Anschütz u. W. Broeker, A. **454**, 114.

ob der Phosphor die Fähigkeit hat koordinativ sechswertig aufzutreten, wie dies in der analog gebauten Tri-brenzcatechin-arsensäure,

$$[(C_6H_4 : O_2)_3\,As]\,H,$$

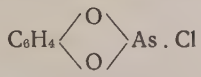
der Fall ist. Die Umsetzung des Di-brenzcatechin-phosphormonochlorides mit Brenzcatechin führt jedoch zu dem bereits von W. Broeker[1]) dargestellten o-Phenylen-orthophosphat,



Versuche, die Verbindung durch konz. Ammoniak zum Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-phosphorsäure aufzuspalten, führten nicht zum Ziel.

Versuchsteil.

1. Darstellung von Brenzcatechyl-arsen-monochlorid durch Umsetzung von Brenzcatechin mit Arsentrichlorid.



Zu 22 g Brenzcatechin (0,2 Mol) in 30 ccm trockenem Xylol läßt man in der Siedehitze 48,2 g Arsentrichlorid (0,266 Mol) zutropfen. Dann wird noch drei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgenutscht, mit trockenem Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 39 g = 89 % der Theorie.

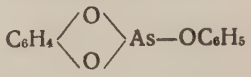
Aus Xylol umkristallisiert und mit Äther gewaschen, bildet die Substanz weiße, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 134—135 °.

Die Verbindung ist in der Wärme leicht löslich in Benzol und Xylol; schwerlöslich in Äther, unlöslich in Petroläther (30—50 °).

0,1064 g Sbst. — 0,0688 g AgCl;
0,1047 g Sbst. — 0,0748 g $Mg_2As_2O_7$
$C_6H_4O_2AsCl$: Ber: Cl = 16,24; As = 34,32;
Gef: Cl = 16,00; As = 34,49.

1) Dies. A. **454**, 116.

2. Versuche zur Darstellung von o-Phenylen-phenyl-arsenit.



Beim mehrstündigem Kochen äquimolekularer Mengen von Brenzcatechyl-arsenmonochlorid und Phenol in benzolischer und xylolischer Lösung wurden nur geringe Mengen Salzsäure abgespalten; demgemäß wurde bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches das Brenzcatechyl-arsenmonochlorid unverändert wiedergewonnen. Beim Erhitzen der unverdünnten Komponenten tritt zwar eine Abspaltung von Salzsäure in reichlichem Maße ein, doch verkohlt das Reaktionsgemisch bei diesem Versuch vollständig.

Auch bei der Umsetzung des Brenzcatechyl-arsenmonochlorids mit Phenolnatrium wurde nicht die erwartete Verbindung erhalten.

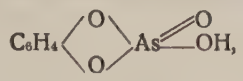
7, 2 g Brenzcatechyl-arsenmonochlorid und 3, 8 g Natriumphenolat (äquimolekulare Mengen) wurden vier Std. lang in 35 ccm Benzol erhitzt. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende Reaktionsgemisch wurde einer zweimaligen Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Hierbei wurde eine unter 20 mm Druck bei 225 bis 230° übergehende Verbindung erhalten, welche beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. Nach dem Lösen in warmem Xylol, Ausfällen mit Petroläther und Waschen mit Äther zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 144—149°. Die Verbindung ist schwach chlorhaltig. Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

0,1267 g Sbst. — 0,0904 g $Mg_2As_2O_7$ = 34,44 % As
0,1088 g Sbst. — 0,0787 g $Mg_2As_2O_7$ = 34,91 % As
0,1242 g Sbst. — 0,0015 g AgCl = 0,298 % Cl
0,1201 g Sbst. — 0,1599 g CO_2 = 36,3 % C
0,1201 g Sbst. — 0,0246 g H_2O = 2,3 % H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen nicht auf das erwartete o-Phenylen-phenyl-arsenit, das folgende Zusammensetzung besitzt:

$C_{12}H_9O_3As$: C = 52,2 %; H = 3,26 %; As = 27,17 %.

Am besten stimmen die Analysenwerte auf eine Brenzcatechylarsensäure von folgender Formel:



für die folgende Werte verlangt werden.

$C_6H_5O_4As$: C = 33,35; H = 2,31; As = 34,72.

Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

3. Einwirkung von Arsentrichlorid auf Phenol.

100 g Arsentrichlorid (1 Mol.) und 52 g Phenol (1 Mol.) wurden unter Rückflußkühlung sechs Std. lang erhitzt. Das bräunlich gefärbte flüssige Reaktionsprodukt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei nach zweimaligem Fraktionieren die beiden folgenden Fraktionen erhalten wurden:

Fr. I Kp_{10} 27— 30°;
Fr. II Kp_{10} 232—243°.

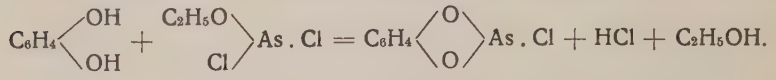
Fr. I war Arsentrichlorid, Fr. II erwies sich durch seine Eigenschaften als der bereits von Fromm[1]) dargestellte Arsenigsäure-triphenylester, $(C_6H_5O)_3$ As. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Umsetzung von Arsentrichlorid mit Natriumphenolat erhalten.

4. Umsetzung von Äthyoxyarsen-dichlorid[2]) mit Brenzcatechin.

28 g Äthoxy-arsendichlorid und 16,15 g Brenzcatechin (äquimolekulare Mengen) in 35 ccm Benzol gelöst, wurden zehn Std. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde ganz wenig Salzsäure abgespalten. Um die Reaktionstemperatur zu steigern, wurde das Benzol abdestilliert und durch Xylol ersetzt und hierauf noch zwei Std. weiter erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch weinrot färbte. Die beim Erkalten sich abscheidende Verbindung wurde abgesogen, aus Benzol umkristallisiert und mit Äther nachgewaschen. Sie erwies

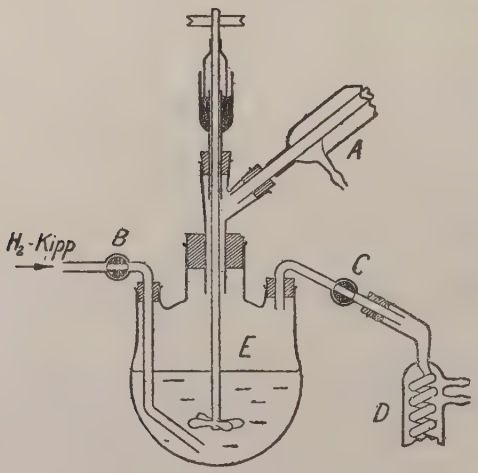
1) Fromm, B. **28**, I, 620.
2) Kenzin und Wood, Ch. Soc. **117**, I, 406.

sich durch einen Vergleich als Brenzcatechyl-arsenmonochlorid, das entsprechend folgender Gleichung entstanden war:



5. Darstellung der Di-Brenzcatechin-arsenigsäure durch Umsetzung von Brenzcatechyl-arsenmonochlorid mit Mono-Natrium-brenzcatechinat.

Angesichts der außerordentlich leichten Oxydierbarkeit des Mononatrium-benzcatechinats müssen alle Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde die nachstehend skizzierte Apparatur benutzt.



In eine Auflösung von 11 g Brenzcatechin in 70 ccm Alkohol, welche sich in dem Kolben E befindet, wurden unter Durchleiten von Wasserstoff durch das Kühlrohr des Kühlers A 2,3 g Natrium eingetragen. Der Hahn C zum absteigenden Schlangenkühler bleibt während dieser Operation geschlossen. Nun wird der Kühler A durch einen Stopfen

ersetzt; der Hahn C geöffnet und unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff der Alkohol abdestilliert. Das Mononatrium-brenzcatechinat bleibt als weiße Masse zurück. Nachdem der Kühler wieder aufmontiert und der Hahn C geschlossen ist, wird zu dem Natrium-brenzcatechinat eine Auflösung von 21,8 g Brenzcatechyl-arsenmonochlorid in 600 ccm Benzol durch den Kühler A zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 Std. lang unter Rühren erhitzt. Während der ganzen Operation wurde ein Wasserstoffstrom durch die Apparatur geschickt. Nach beendeter Umsetzung wurde noch heiß vom Kochsalz abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Di-brenzcatechin-arsenigsäure ab. Durch Umkristallisieren aus Äther erhält man die Säure $As(C_6H_4O_2)_2H$, in weißen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 144—145°. Ausbeute: 13,6 g = 47% der Theorie.

0,1204 g Sbst. — 0,0648 g $Mg_2As_2O_7$
0,1111 g Sbst. — 0,0604 g $Mg_2As_2O_7$
$C_{12}H_9O_4As$: Ber: As = 25,68;
Gef: 25,98; 26,25.

Pyridinsalz. $As(C_6H_4O_2)_2 H . Py.$

Die Di-brenzcatechin-arsenigsäure wurde mit soviel trockenem Pyridin erhitzt, bis sie sich gerade löste. Beim Erkalten fiel das Pyridinsalz in schwach gelb gefärbten Nädelchen aus; es wurde im Vacuumexsiccator auf ausgeglühten Tonscherben getrocknet.

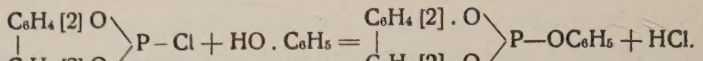
0,1162 g Sbst. — 3,3 ccm N (15°, 751 mm);
$C_{17}H_{14}O_4AsN$ Ber: N = 3,77;
Gef: N = 3,33.

Chinolinsalz $[As(C_6H_4O_2)_2] H . C_9H_7N.$

Die Di-brenzcatechinarsenigsäure wurde in der Wärme mit soviel Chinolin versetzt, bis sie sich gerade klar löste. Das Salz fiel beim Erkalten als rotgelbes Pulver aus. Es wurde abfiltriert und wie üblich getrocknet.

0,2868 g Sbst. — 9,2 ccm N (15°, 733 mm);
$C_{21}H_{16}O_4AsN$ Ber: N = 3,32;
Gef: 3,66.

6. Darstellung von o-Diphenol-phenyl-phosphit aus o-Diphenol-phosphor-monochlorid und Phenol.



Das o-Diphenol-phosphormonochlorid wurde nach den Angaben von H. Walbrecht aus o-Diphenol und Phosphortrichlorid erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Xylol und Äther und unlöslich in Petroläther. Da bisher von dieser Verbindung keine Analyse gemacht worden ist, habe ich dieselbe nachgeholt.

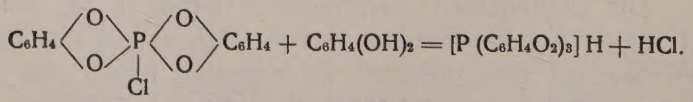
0,0931 g Sbst. 0,1975 g CO_2; 0,0269 g H_2O;
$C_{12}H_8O_2PCl$ Ber: C = 57,46; H = 3,20;
Gef: C = 57,86; H = 3,23.

20,3 g o-Diphenol-phosphormonochlorid und 7,6 g Phenol (äquimolekulare Mengen) wurden in 20 ccm Benzol dreieinhalb Std. unter Rückflußkühlung erhitzt bis die Salzsäureentwicklung zu Ende war. Die entstehende klare, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit wurde im Vacuum destilliert.

Nachdem das Lösungsmittel abgedampft war, ging bei 16 mm Druck zwischen 240—260° eine dicke, ölige Flüssigkeit von hoher Viskosität über, die bei nochmaliger Destillation bei 15 mm Druck bei 250—252° siedete und in einer Kältemischung nicht erstarrte. Ausbeute 14 g = 56% der Theorie.

0,0729 g Sbst. — 0,1864 g CO_2; 0,0284 g H_2O;
$C_{18}H_{13}O_8P$ Ber: C = 70,10; H = 4,25;
Gef: C = 69,73; H = 4,31.

7. Versuch zur Darstellung der Tri-brenzcatechin-phosphorsäure durch Umsetzung von Di-brenzcatechyl-phosphormonochlorid [1]) mit Brenzcatechin.



7 g Di-brenzcatechin-phosphormonochlorid (1 Mol) wurden in Benzol gelöst und auf heißem Wasserbad zu 2,7 g

1) Ludw. Anschütz und W. Broeker, A. 454, 114.

Brenzcatechin (1 Mol), das mit Benzol überschichtet war, zugetropft. Nach beendeter Salzsäureentwicklung wurde das Benzol abgedampft. Die zurückgebliebene feste, rotbraune Masse wurde mit Äther behandelt, wodurch sie nach einiger Zeit weiß und kristallinisch wurde. Die Kristalle wurden abgesogen aus Xylol unkristallisiert und mit Äther gewaschen. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem bereits von W. Broeker[1]) dargestellten o-Phenylen-orthophosphat. Die Verbindung schmilzt unscharf zwischen 200 und 240°, beginnt aber bereits bei 140° an zu sintern und zu sublimieren. Zur einwandfreien Identifizierung wurde eine Analyse ausgeführt.

0,1778 g Sbst. – 0,0450 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{30}H_{20}O_{10}P_2$ Ber: P = 10,3;
Gef: P = 10,65.

Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol- oder Chloroformlösung von o-Phenylen-orthoposphat fällt ein weißes Ammoniumsalz aus.

Aus 1,9772 g o-Phenylen-orthophosphat wurden 1,8642 g des Ammoniumsalzes erhalten. Das erhaltene Ammoniumsalz verliert im Exsiccator, über Ätzkali und in einer Ammoniakatmosphäre aufbewahrt, ständig an Gewicht; die Ammoniakbestimmungen ergaben infolgedessen ganz verschiedene Werte. In einem Falle wurden 11,46% Ammoniak, in einem anderen 7,91% Ammoniak erhalten, während sich für das Ammoniumsalz der Tri-brenzcatechin-phosphorsäure 4,5% Ammoniak berechnen. Es geht also daraus hervor, daß das o-Phenylen-orthophosphat schon in der Kälte durch Ammoniak weitgehend in undurchsichtiger Weise gespalten wird.

2) Dieselben, A. **454**, 116.

Lebenslauf.

Am 30. Mai 1901 wurde ich, Ernst Schupp, Sohn des Kaufmanns Ludwig Schupp und seiner Ehefrau Eleonore, geb. Simmermacher, in Ludwigshafen/Rh. geboren. Ich besitze die hessische Staatsangehörigkeit und bin seit Mai 1930 verheiratet.

Vom Mai 1908 bis August 1912 besuchte ich die Volksschule zu Ludwigshafen und daran anschließend die dortige Oberrealschule, die ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Vom Sommersemester 1922 bis Wintersemester 1928 studierte ich in Heidelberg, von da ab in Marburg Chemie. Das Studium an der Universität Heidelberg wurde infolge französischer Besatzung und Brückensperre (Ludwigshafen-Mannheim) längere Zeit unterbrochen.

Das erste Verbandsexamen legte ich am 11. November 1925, das zweite am 8. November 1927 in Heidelberg ab.